

⑤

Int. Cl. 2:

C 03 C 3/18

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 28 00 145 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 00 145

⑫

Aktenzeichen: P 28 00 145.8

⑬

Anmeldetag: 3. 1. 78

⑭

Offenlegungstag: 28. 9. 78

⑰

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

16. 3. 77 V.St.v.Amerika 778160

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung photosensitiver Farbgläser

⑦①

Anmelder: Corning Glass Works, Corning, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter: Herzfeld, A.R., Rechtsanwalt, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder: Ference, Joseph, Corning, N.Y. (V.St.A.)

DE 28 00 145 A 1

Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung wenigstens teilweise integral mit Silber gefärbter Glasgegenstände, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalifluorid und wenigstens eines der Silberhalide Silberchlorid, -bromid, -jodid enthaltender Ansatz geschmolzen und zu einem Glaskörper geformt wird, dieser wenigstens zum Teil bei Umgebungstemperatur Strahlen hoher Energie oder aktinider Strahlen ausgesetzt wird, zumindest der bestrahlte Teil einer zwischen dem Transformationsbereich und der Erweichungstemperatur liegenden Temperatur solange ausgesetzt wird, bis Kernbildung und Wachstum von Mikrokristallen aus wenigstens eines der Silberhalide Silberchlorid, -bromid, -jodid enthaltendem Alkalifluorid erfolgt, wenigstens der so behandelte Teil erneut mit Strahlen hoher Energie oder aktiniden Strahlen behandelt wird, während er sich im Temperaturbereich von $200 - 410^{\circ}\text{C}$ befindet, bis metallisches Silber als kleiner als 200 \AA in der kleinsten Abmessung betragende, einzelne Kolloidpartikel, und/oder in den Mikrokristallen, deren silberhaltiger Teil kleiner als 200 \AA in der kleinsten Abmessung ist, und/oder auf den Mikrokristallen als Überzug, deren mit Silber überzogener Teil kleiner als 200 \AA in der kleinsten Abmessung ist, niedergeschlagen wird, wobei die Konzentration der Mikrokristalle wenigstens 0,005 Volumen-% beträgt, und der Glasgegenstand sodann auf Umgebungstemperatur gekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Bestrahlung bei einer 200 - 410°C betragenden Temperatur des Glaskörpers für eine zur Entwicklung eines latenten Bildes ausreichende Zeitdauer durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Bestrahlung bei 275 - 325°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das behandelte Glas die wesentliche, in Gew.-% auf Oxidbasis und nach dem Ansatz errechnete Zusammensetzung hat;

10 - 20 % Na₂O

0,0005 - 0,3 % Ag

1 - 4 % F,

wenigstens eines der Halide Cl, Br, I, in einer zur stöchiometrischen Umsetzung mit dem Ag erforderlichen Mindestmenge und insgesamt 3 % nicht übersteigenden Höchstmenge,

Rest SiO₂.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ferner 0,01 - 0,2 % CeO₂ enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ferner bis zu 18 % ZnO und/oder bis zu 10 % Al₂O₃ enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß der integral gefärbte Teil des Glaskörpers durchsichtig ist, die Konzentration der Mikrokristalle 0,1 Vol.-% und ihre Größe 0,1 μ m im Durchmesser nicht übersteigt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß der integral gefärbte Teil des Glaskörpers polychromatisch ist.

Anmelderin: Corning Glass Works
Corning, N.Y., U S A

Verfahren zur Herstellung photosensitiver Farbgläser

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung photosensitiver Farbgläser, insbesondere wenigstens teilweise integral mit Silber gefärbter Glasgegenstände.

Die OS (P 2,659,774) beschreibt grundlegend die Herstellung photosensitiver gefärbter Gläser durch Bestrahlung und Wärmebehandlung eines großen Bereichs geeigneter Gläser, die als wesentlichen Bestandteil Silber, ein Alkalimetallfluorid, vorzugsweise Na_2O , Fluorid, und wenigstens eines der Halide Chlorid, Bromid, Jodid enthalten. Sie werden mit Strahlen hoher Energie oder aktinider Strahlen behandelt, z.B. Elektronen hoher Geschwindigkeit, Röntgenstrahlen, ultraviolettem Licht des Bereichs 2800 - 3500 Å, und bei Temperaturen zwischen dem Transformationsbereich und der Erweichungstemperatur behandelt. Bei Bestrahlung mit UV-Licht muß das Glas CeO_2 enthalten. Für die Einzelheiten sei auf die OS 2,659,774 verwiesen. Wie dort

festgestellt wurde, kann die nach jeder einzelnen Bestrahlung durchzuführende Wärmebehandlung auch aus mehreren Erwärmungen anstatt einer einzigen Erwärmung durchgeführt werden. Dies hat keine Änderung der Färbung zur Folge, kann aber die Farbintensität erhöhen. Weiter wurde beobachtet, daß die Folge der entwickelten Farbskala von der Intensität und/oder Dauer der ersten Bestrahlung abhängt; bei der kürzesten Bestrahlung entsteht grün, gefolgt von blau, violett, rot orange, und gelb mit zunehmender Bestrahlungsdauer und/oder Intensität. Durch mehrere unterbrochene Wärmebehandlungen nach der ersten oder auch nach der zweiten Bestrahlung wird die Farbintensität erhöht. Offenbar erzeugt eine zwei- oder mehrmalige Erhitzung auf eine zwischen dem Transformationsbereich und der Erweichungstemperatur liegende Temperatur mit zwischenzeitiger Abkühlung bis unter den Transformationsbereich eine lebhaftere Färbung, als dies durch eine einzelne Erhitzung gleicher oder selbst längerer Dauer möglich ist. Jedoch wird die auf die gegebenenfalls unterbrochene Wärmebehandlung folgende Bestrahlung bei Umgebungs- bzw. Zimmertemperatur nicht bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung photosensitiver Farbgläser erhöhter Farbintensität ohne eine aufwendige Aufspaltung der Wärmebehandlung in eine Folge abwechselnder Erhitzungs- und Abkühlungsschritte.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren der Erfindung dadurch gelöst, daß ein Alkalifluorid und wenigstens eines der Silberhalide Silberchlorid, -bromid, -jodid enthaltender oder ergebender Ansatz geschmolzen und zu einem Glaskörper geformt wird, dieser wenigstens zum Teil bei Umgebungstemperatur Strahlen hoher Energie oder aktiniden Strahlen ausgesetzt wird, zumindest der bestrahlte Teil einer zwischen dem Transformationsbereich und der Erweichungstemperatur liegenden Temperatur solange ausgesetzt wird, bis Kernbildung und Wachstum von Mikrokristallen aus wenigstens eines der Silberhalide Silberchlorid, -bromid, -jodid enthaltendem Alkalifluorid erfolgt, wenigstens der so behandelte Teil erneut mit Strahlen hoher Energie oder aktiniden Strahlen behandelt wird, während er sich im Temperaturbereich von $200 - 410^{\circ}\text{C}$ befindet, bis metallisches Silber als kleiner als 200 \AA in der kleinsten Abmessung betragende, einzelne Kolloidpartikel, und/oder in den Mikrokristallen, deren silberhaltiger Teil kleiner als 200 \AA in der kleinsten Abmessung ist, und/oder auf den Mikrokristallen als Überzug, deren mit Silber überzogenen Teil kleiner als 200 \AA in der kleinsten Abmessung ist, niedergeschlagen wird, wobei die Konzentration der Mikrokristalle wenigstens $0,005 \text{ Volumen-\%}$ beträgt, und der Glasgegenstand sodann auf Umgebungstemperatur gekühlt wird.

Günstigerweise wird das Glas nach Kernbildung bei der erhöhten Temperatur bestrahlt und dadurch bei $200 - 410^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei $275 - 325^{\circ}\text{C}$, entwickelt.

Darüber hinaus kann auch die erste Bestrahlung im gleichen Bereich dieser höheren Temperaturen durchgeführt werden. Hierdurch wird eine weitere Abkürzung und Vereinfachung der kernbildenden und beginnende Kristallisation erzeugenden Behandlung erzielt. Die Gesamtbehandlungsdauer kann durch das erfindungsgemäße Verfahren ohne Beeinträchtigung der Farbintensität wesentlich abgekürzt werden. Bei Durchführung der Behandlung des die Kristallkerne enthaltenden Glases wird nicht nur die Behandlungsdauer abgekürzt, sondern darüber hinaus werden reinere und lebhaftere Farben erzeugt. Sie sind qualitativ mindestens ebensogut und oft sogar besser als die bei unterbrochener mehrmaligen Erhitzung und Abkühlung erzeugten Farben.

Wesentlich ist die Einhaltung der angegebenen Temperaturgrenzen. Unter 200°C bleibt die Verbesserung der Entwicklungsgeschwindigkeit und/oder Farbintensität minimal. Bei erheblich über 410°C liegenden Temperaturen entsteht ein gelblicher Stich in allen Farbtönen, der schließlich dominiert, sodaß ein nur gelbes Glas entsteht.

Wie erwähnt kann auch die erste Bestrahlung bei Temperaturen von 200 - 410°C durchgeführt werden, jedoch ist dies nicht notwendig. Die Färbung wird hierdurch nicht wesentlich verbessert, es wird nur die Behandlungsdauer für die Kernbildung und beginnende Kristallisierung abgekürzt. Außerdem wird bei zu langer Bestrahlung bei erhöhter Temperatur ein durchsichtiges Glas gelb, ein opakes Glas weiß oder gelb. Bevorzugt wird daher die erste

- 5 -
8

Bestrahlung bei Zimmertemperatur mit anschließender Erhitzung.

Der Temperaturbereich von $200 - 410^{\circ}\text{C}$ liegt erheblich unterhalb des Transformationsbereiches der erfindungsgemäß brauchbaren Gläser. Die Entspannungstemperaturen der Gläser betragen mindestens 425°C , und der Transformationsbereich liegt üblicherweise bei der Umwandlungstemperatur der flüssigen Schmelze zu einer amorphen festen Phase nahe der Kühltemperatur (annealing point).

Der Niederschlag metallischen Silbers bei derart niedrigen Temperaturen ist überraschend und die Ursache ungeklärt. Denn wird die Bestrahlung bei Zimmertemperatur vorgenommen, so muß die anschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen über dem Transformationsbereich durchgeführt werden, d.h. bei Temperaturen, die so hoch sind, daß eine den Niederschlag zulassende niedrige Viskosität vorherrscht. Theoretisch wird eine den Niederschlag "katalysierende", bei niedrigen Temperaturen und höheren Glasviskositäten ermöglichende Wechselwirkung zwischen der Bestrahlung und den Glaskomponenten und/oder Mikrokristallen angenommen.

Es ist auch nicht ganz klar, warum zwei getrennte Bestrahlungen nötig sind. Vermutet wird, daß die zweite Bestrahlung die Entwicklung metallischen Silbers verursacht, welches die farbgebende Komponente selbst darstellt, oder auf oder in den komplexen silberhaltigen Alkalihalidkristallen niedergeschlagen wird. Ohne Unterbrechung der Bestrahlung bleibt offenbar die sekundäre Entwicklung

metallischen Silbers aus, und die ursprünglichen kolloiden Silberkerne und silberhaltigen Alkalihalidkristalle werden nun größer.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Gläser enthalten wie OS 2,659,774 als Regel, vorzugsweise in Gew.-% auf Oxidbasis etwa 10 - 20 % Na_2O , 0,0005 - 0,3 % Ag, 1 - 4 % F, wenigstens eines der Halide Cl, Br, I, in mindestens einer zur stöchiometrischen Umsetzung mit Ag ausreichenden aber insgesamt 4 % nicht übersteigenden Menge, im Übrigen SiO_2 . Wird im ultravioletten Bereich von 2800 - 3500 Å bestrahlt, so werden außerdem 0,01 - 0,2 CeO_2 zugesetzt. Werden Sb_2O_3 und SnO als wärmereduzierende Mittel verwendet, so beträgt ihre Menge 0,1 - 1 % Sb_2O_3 und/oder 0,01 - 1 % SnO, insgesamt nicht mehr als 1 %. In den Farbigen durchsichtigen Gläsern übersteigt die Konzentration der Mikrokristalle nicht ca. 0,1 Vol.-%, und ihre Größe liegt nicht über ca. 0,1 µm im Durchmesser. Um durchsichtige Gläser zu bekommen wird i.d.R. der Silbergehalt unter 0,1 Gew.-% gehalten, der Fluoridgehalt übersteigt ca. 3 Gew.-% nicht, und die Halide betragen insgesamt weniger als ca. 2 Gew.-%. Zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit, des Schmelz- und Formverhaltens und anderer physikalischen Eigenschaften sind wahlweise etwa bis zu 18 Gew.-% ZnO und bis zu 10 Gew.-% Al_2O_3 günstig.

Die Tabelle I enthält Beispiele geeigneter Zusammensetzungen, in Gew.-% auf Oxidbasis nach dem Ansatz berechnet. Da die Kationenverbindung der Halide nicht bekannt ist, werden sie in üblicher Weise als solche bezeichnet.

~~7~~
10

Der sehr niedrige Silbergehalt ist nur als Ag angegeben. Da die Gesamtanteile annähernd 100 ergeben, können sie als in Gew.-% vorliegend betrachtet werden.

Die Ansätze können aus beliebigen, beim Schmelzen die Oxide in den angegebenen Verhältnissen ergebenden Oxiden oder anderen Verbindungen zusammengestellt werden. Die Halide werden meist als Alkalihalide zugesetzt. Wird Sn^{+2} als wärmereduzierendes Mittel verwendet, so wird es dem Ansatz häufig als Halid zugegeben.

Beim Schmelzen können bis zu 50 Gew.-% der Halide und bis zu 30 Gew.-% Ag durch Verflüchtigung verloren gehen, sodaß zusätzliche Mengen vorgesehen werden, wie dies dem Glasfachmann geläufig ist.

Die im Labor durchgeführten Beispiele können auch im größeren Umfang in Schmelzwannen und dergl. erschmolzen werden. Die Ansätze wurden zur Erzielung einer homogenen Schmelze in der Kugelmühle gemahlen und im Elektro-Ofen unter Rühren bei etwa 1450°C 4 - 6 Std. geschmolzen. Hieraus wurden Glasblöcke verschiedener Form und Größe gegossen, Glas geblasen, 3,175 mm dicke Tafeln auf vorerhitzten Graphitplatten gewalzt und im Durchmesser 25 cm große Teller gepreßt. Die Formlinge wurden in $375 - 450^{\circ}\text{C}$ heiße Anlaßöfen gesetzt.

T a b e l l e I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
SiO ₂	72,0	72,0	72,0	72,0
Na ₂ O	16,2	16,2	16,2	16,2
ZnO	5,0	5,0	5,0	5,0
Al ₂ O ₃	6,9	6,9	6,8	6,8
F	2,5	2,5	2,8	2,8
CeO ₂	0,025	0,05	0,1	0,1
Br	1,1	1,1	0,4	0,4
Sb ₂ O ₃	0,5	0,2	0,3	0,5
Ag	0,005	0,01	0,03	0,3
SnO	0,04	0,05	0,09	0,12

In den folgenden Beispielen wurde eine UV-Quelle, bestehend aus einer 2500 Watt Quecksilberdampflampe hoher Intensität bei 3000 Å verwendet. Andere Strahlenquellen/^{sind}wie oben ausgeführt, zur Photo-reduktion der Silberionen ebenfalls geeignet.

B e i s p i e l I

Eine 7,62 cm im Durchmesser betragende und 3,175 mm dicke gepreßte Scheibe der Zusammensetzung 2 der Tabelle I wurde geschliffen und poliert. Für UV-Licht undurchlässige Abdeckstreifen wurden in gleicher Richtung aufgelegt, sodaß die Oberfläche in 9 gleichlange

~~9~~
12

Streifen geteilt wurde. Die Scheibe wurde bei Zimmertemperatur in der Brennebene mit der UV-Lampe bestrahlt und die Streifen nacheinander abgenommen, sodaß die verschiedenen Stellen jeweils 5, 10, 20, 25, 35, 56, 65, 95, 155 Sekunden lang bestrahlt wurden. Die Scheibe wurde dann in einen mit 450°C/Std. auf 520°C erhitzten Elektroofen gebracht und 1 Stunde belassen, dann herausgenommen und auf eine 300°C heiße Elektroplatte gelegt, unter die UV-Lampe in die Brennebene gesetzt und nach 1/2 Stunde Bestrahlung von der Platte genommen. Die Streifenteile zeigten, entsprechend der unterschiedlichen Belichtungsdauer der ersten Bestrahlung die folgenden Farben:

5 Sekunden - hellgrün
10 Sekunden - grün
20 Sekunden - blau-grün
25 Sekunden - blau
35 Sekunden - violett
50 Sekunden - rot-violett
65 Sekunden - rot
95 Sekunden - orange
155 Sekunden - gelb

B e i s p i e l II

Dieses Beispiel zeigt den Einfluß der ersten Bestrahlung bei erhöhten Temperaturen (200 - 410°C) auf die Farbentwicklungsgeschwindigkeit und den Farbton.

Zwei Gruppen quadratischer Probestücke nach Beispiel 2 der Tabelle I mit Seitenlängen von 2,54 cm und einer Dicke von 3,175 mm wurden teilweise plattiert, auf die 250°C heiße Elektroplatte gelegt, und mit der UV-Lampe unter fortlaufender Abnahme einzelner Streifen 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 65, 80, 95, 110, 140, 170, 230 Sekunden bestrahlt. Stücke der zweiten Gruppe wurden bei Zimmertemperatur für jeweils gleiche lange Zeiträume bestrahlt. Alle Proben wurden sofort nach Bestrahlung im Elektroofen (Erhitzungsrate 450°C/Std.) bis auf 520°C 1/2 Stunde behandelt, dann auf die 300°C heiße Platte gelegt, 1 Stunde UV bestrahlt und heruntergenommen. Die folgende Tabelle verzeichnet die hierbei entwickelten Farben.

	<u>Gruppe 1</u>	<u>Gruppe 2</u>
5 Sekunden	blau-grün	blaß-grün
10 Sekunden	rot-violett	grün
15 Sekunden	rot-orange	blau-grün
20 Sekunden	orange	dunkelblau
25 Sekunden	orange-gelb	violett
30 Sekunden	gelb	rot violett
35 Sekunden	gelb	rot-orange
45 Sekunden	gelb	orange
55 Sekunden	gelb	orange
65 Sekunden	gelb	orange-gelb
80 Sekunden	gelb	gelb
95 Sekunden	gelb	gelb
110 Sekunden	gelb	gelb
140 Sekunden	gelb	gelb
170 Sekunden	gelb	gelb
230 Sekunden	gelb	gelb

Obwohl in beiden Gruppen die gleichen Farben entstanden, beschleunigten die höheren Temperaturen bei der ersten Bestrahlung die Entwicklung um das Dreifache. So zeigte die Gruppe 1 eine blau-grüne Färbung nach nur 5 Sekunden Bestrahlung, während bei Zimmertemperatur 15 Sekunden benötigt wurden. Ebenso entwickelte sich die rot-violette Farbe in der Gruppe 1 nach 10 Sekunden, in der Gruppe 2 erst nach 30 Sekunden. Dagegen entstand in beiden Gruppen die gelbe Farbe zuletzt, und längere Bestrahlung hatte hierauf keinen Einfluß.

Beispiel III

Beispiel I wurde wiederholt, aber die Preßlinge auf eine 420°C heiße Elektroplatte gelegt und 1/2 Stunde bestrahlt. Außer einem gelblichen Stich entstanden keine Farben. Etwa 410°C sind somit praktisch die obere Grenze für die Behandlung.

Beispiel IV

Eine Preßscheibe wurde nach Beispiel I behandelt, ihre Zusammensetzung entsprach aber dem Beispiel I der Tabelle I, und die Temperatur der Elektroplatte betrug 175°C, die Bestrahlungsdauer mit UV-Licht 1 Stunde.

Es entstand keine richtige Färbung. Die Temperatur war zu niedrig zur Ausfällung metallischen Silbers und Entwicklung einer Färbung. Etwa 200°C sind also praktisch die untere Temperaturgrenze für die erfindungsgemäße Behandlung.